

牛粪生物炭的制备与改性及其应用的研究进展

谢嬉¹, 赵元峰^{*2}, 代金龙¹, 张明均³, 冉江², 姜楠¹

(1. 贵州大学 化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州省农业科学院 畜牧兽医研究所, 贵州 贵阳 550005;

3. 贵州省畜禽遗传资源管理站, 贵州 贵阳 550001)

摘要:牛粪生物炭具有高比表面积、孔隙度和极性/非极性表面位点等特性, 其独特的物理化学性质、低成本和环境友好等优点, 有利于吸附/固定水体和土壤中的污染物, 固持堆肥养分并减少有害气体的排放, 促进有利微生物群落生长, 因此被广泛应用于环境修复和农业生产等领域。牛粪生物炭的制备工艺以及改性方法决定其物理化学性质, 进而影响牛粪生物炭再废水处理、土壤修复及改善、有机堆肥中的应用。目前, 牛粪生物炭对土壤重金属污染、有机污染的修复研究已取得显著效果, 牛粪生物炭在土壤改良、废水污染治理方面具有良好的应用前景, 但也存在一些问题和挑战需要解决。

关键词:牛粪生物炭; 理化性质; 改性; 水处理; 土壤修复; 堆肥

中图分类号: O65 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)09-0126-08

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0320

Rresearch Progress on Preparation, Modification, and Application of Cow Dung Biochar XIE Xi¹, ZHAO Yuan-feng^{*2}, DAI Jin-long¹, ZHANG Ming-jun³, RAN Jiang², JIANG Nan¹ (1. School of Chemistry and Molecular Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Guizhou Institute of Animal Husbandry and Veterinary Sciences, Guizhou Academy of Agricultural Sciences, Guiyang 550005, China; 3. Guizhou Provincial Livestock and Poultry Genetic Resources Management Station, Guiyang 550001, China)

Abstract: Cow dung biochar exhibits characteristics such as high specific surface area, porosity, and surface sites ranging from polar to non-polar. These distinctive physicochemical attributes, low cost, and environmental friendliness make it advantageous for adsorbing/fixing pollutants in water bodies and soil, retaining compost nutrients, reducing noxious gas emissions, and fostering the growth of beneficial microbial communities. Therefore, its widespread integration spans environmental remediation and agricultural practices. The preparation process and modification methods of cow dung biochar determine its physicochemical properties, which in turn affect its application in wastewater treatment, soil restoration and improvement, and organic composting. Currently, research on the remediation of soil heavy metal pollution and organic pollution with cow dung biochar has achieved significant results, indicating promising prospects for its application in soil amelioration and wastewater treatment. However, pertinent challenges and obstacles necessitate careful consideration and resolution moving forward.

Key words: cow dung biochar; physical and chemical properties; modification; water treatment; soil remediation; compost

我国是畜禽养殖大国, 牛粪作为我国产量巨大的动物粪便, 其资源化处理对缓解动物粪便造成的环境问题具有重要的意义。目前, 牛粪肥料化和能源化利用是实现牛粪循环再生的两个主要技术。但在以上资源化处理过程中, 牛粪中重金属和抗生素的残留对环境和土壤污染问题亟待解决。而将牛粪转化为富含稳定孔隙结构的牛粪生物炭作为污染物吸附剂, 在土壤污染改良和修复中得到了广泛的应用, 为牛粪资源化提供了理论依据^[1,2]。

相较于植物源生物炭, 牛粪含有丰富的木质纤维素和矿质, 其生物炭具有相对高的灰分的氮含量, 可携带更多的土壤成分。牛粪中矿质元素和 CaCO₃ 含量丰富, 产生生物炭的碱性灰分成分

高, 导致牛粪生物炭的 pH 也较高, 其生物炭肥可以作为良好的土壤改良剂来降低土壤酸度。另外, 制备牛粪生物炭的工艺不仅能脱除牛粪中残留的抗生素, 还可以明显降低牛粪炭中 Cu 和 Zn 的淋溶风险, 进而有效降低牛粪炭的生态毒性。

收稿日期: 2024-06-05; 网络首发日期: 2024-07-18

基金项目: 贵州省农业农村厅“贵州省现代肉牛产业技术体系建设项目”(GZRNCYJSTX-02)。

作者简介: 谢嬉(2002-), 女, 贵州毕节人, 本科生, 主要研究方向为生物炭改性及应用。

通讯作者: 赵元峰, E-mail: dr.yzhao@foxmail.com。

引用本文: 谢嬉, 赵元峰, 代金龙, 等. 牛粪生物炭的制备与改性及其应用的研究进展[J]. 化学试剂, 2024, 46(9): 126-133。

值得注意的是,与其他生物质基生物炭相比,牛粪生物炭产量最高^[3]。基于以上优势,发展牛粪生物炭制备和改性工艺,是实现牛粪高效资源化利用的重要途径。

基于此,本文首先介绍了 4 种牛粪生物炭的制备工艺,并着重阐明热解温度对牛粪生物炭物理化学性质的影响。其次,深入阐述了酸改性、碱改性、氧化剂改性和金属盐或金属氧化剂等改性方法对牛粪生物炭形貌、组成和表面官能团的影响。最后,综述了牛粪生物炭在废水处理、土壤修复及堆肥中的应用,并对牛粪生物炭研究与应用的方向进行展望。

1 牛粪生物炭制备工艺

将牛粪在无氧或缺氧条件下高温热解,转化为富含稳定孔隙结构的牛粪生物炭。随着热解温度的升高,牛粪生物炭发生脱水、脱羧和缩合等反应,其 H/C、N/C 和 O/C 原子比均下降,极性降低,芳香性增加,无定形碳逐渐发展为芳香碳。而且随着热解温度的升高,牛粪生物炭中的 C 含量整体呈递减趋势,且牛粪炭中的碳原子活性降低,渗碳能力受到抑制,导致牛粪炭施入土壤后的矿化速度会降低,表明了牛粪生物炭的环境稳定性^[4-8]。

1.1 传统热解制备法

传统的生物炭制备方法是將牛粪便堆积起来,用泥土简单覆盖以隔绝空气,然后让牛粪在无氧气或缺氧的环境条件下不完全燃烧,热解炭化为生物炭。由于制备产生过程中会产生很多的有害气体和烟尘,对环境造成二次污染。并且生物炭的产量和质量都得不到保证。所以,此类传统制备生物炭的方法已受到限制,不再使用^[9]。

1.2 高温热解法

现代高温热解技术是制备生物炭最常用的方法。其关键在于在惰性气体保护下,于密封良好的高温炉中将生物质炭化。热解温度、炭化时间和升温速率等工艺参数都会对生物炭的理化性质产生重要影响。Cao 等^[10]的研究中指出,热解温度对生物炭结构和性质的影响主要分为三个阶段:第一阶段(50~292 ℃):主要是低沸点挥发物和水分的释放以及表面油墨和小有机化合物的分解,失重较少;第二阶段(292~659 ℃):主要是高沸点挥发性成分(如芳烃和酚类)的释放和产物的二次裂解,失重速度加快;第三阶段(659~700

℃):对应于一些小分子的形成引起的半焦炭炭化重整,芳烃含量逐渐增加,最终形成生物炭。Abdullah 等^[11]的研究表明,随着热解温度的升高,生物炭的产率降低,灰分增加,比表面积也显著增大。研究表明,除热解温度外,炭化时间和升温速率也会影响生物炭的产率、结构和元素组成。炭化时间越长,升温速率越快,生物炭的产率越低,灰分含量越高。另外,升温速率越快也会增大生物炭的空隙结构。

1.3 水热炭化法

由于牛粪中含有大量水分,所以高温热解前,需要对牛粪进行烘干预处理。水热炭化法是一种能够直接制备生物炭的方法,可以省去烘干预处理的步骤,从而降低工艺耗能和耗时。在水热炭化过程中,生物质会在一定的温度(180~350 ℃)、时间(5~240 min)和压力(2~6 MPa)条件下,在水的介质中发生水解、脱水、脱羧、缩合、聚合和芳构化等反应,最终转化为高能量密度的固相产物——水热炭,还会伴随着产生油相、水相、气相等副产物^[2]。与传统工艺相比,此法还可以得到较高产率的生物炭。

在水热炭化过程中,水热反应温度和时间的影响也会水炭的产率和性质,一般而言,水炭产率随着水热反应温度的升高而降低;高加热速率导致生物质停留时间缩短和灰分含量增加;且反应时间越长,高位热值成分越少。在 Petrović 等^[12]对污水污泥和乳清的热液共碳化研究中,其同样指出反应温度越高和时间越长,H/C 和 O/C 原子比越低。因此,在水热炭化工艺中,考虑加热速率、反应温度和时间等因素是非常重要的。此外,选择合适的溶剂对于产物的性质具有重要影响。在 Gajera 等^[13]的研究中阐明,使用人尿作为水热反应溶剂,人尿中的 Cl⁻ 和 Na⁺ 可以帮助去除低高位热值成分,留下木质素等高位热值成分。

1.4 微波热解法

微波热解法是在无氧或缺氧条件下,利用微波辐射在短时间内将生物质裂解成低分子有机蒸汽、液态油和生物炭的过程^[14]。微波热解法具有加热速度快、温度均匀、功率转换效率高、控制简单、安全无害等优点。但是相同条件下,微波热解的牛粪生物炭产率低于传统热解的,而热解液和热解气的产率高于传统热解。

郭佳俐^[15]的研究结果表明,微波热解温度、

时间、惰性气体流速和功率均可影响牛粪生物炭理化特性,其中热解温度占主导地位。微波热解的温度对牛粪生物炭的产量、组成及特性均具有较大的影响。在产率方面,当温度从 300 °C 升高到 500 °C,牛粪生物炭产率快速下降;在高温区(500~700 °C),牛粪生物炭产率的降低变缓。在产物的组成及特性方面,热解温度在低温区时,伴随着大量含有 H、N、S 和 O 元素的挥发性物质产生,且挥发性组分逸出随着温度升高而加快;而在高温区,挥发性组分的逸出已基本完成,以解聚反应为主同时有部分缩聚反应发生,固定碳含量和灰分含量增大,其他元素 H、N、S 和 O 含量随着热解温度的升高而逐渐降低。这主要是因为牛粪中的有机质裂解在高温区进行的更为彻底,牛粪中的蛋白质、脂肪和纤维素物质被破坏,矿物质逐渐浓缩导致的。进一步元素分析表明,热解温度高于 400 °C 时, $H/C < 0.7$,表明生物炭在 400 °C 及以上时才成功转化为富碳材料。而当热解温度在 500 °C 及以上时, $H/C < 0.3$ 且 $O/C < 0.2$,C 元素富集,得到的生物炭具有较好的芳香性和稳定性。随着微波热解温度的升高,牛粪生物炭中碱性阳离子和碳酸盐含量增加,导致其 pH 值的增加($pH > 8$)。研究还表明生物炭的 O/C 与阳离子交换量呈正相关,因此在低温下牛粪制得的生物炭具有较高的阳离子交换量。除热解温度外,热解反应时间也可以通过影响热解反应的完全程度,从而影响牛粪生物炭的产率。最后,生物炭产率也会随着惰性气体流速的增加而略有减少。

在 Tsai 等^[16]的研究中指出较大的功率输出和较长的反应时间不利于生产具有更高热值的生物炭产品,在温和条件下热解的生物质能够获得高热值和高产率的产品。虽然微波功率的升高,有利于生物炭产品孔隙的增加,但是较大功率或较长反应时间,会使孔性质有所下降。在 Sun 等^[17]的研究中,明显得出微波热解温度和炭化时

间的增加都会降低生物炭的产率。生物气的产率变化规律与生物炭相反,高温有利于残渣的二次裂解,形成较轻的沼气。而生物油的产率在中温区有所提升,进一步升高温度后又有所降低。

1.5 气化热解法

气化热解是以水蒸气为热环境对生物质进行炭化的方法。在 700 °C 以上的高温下,使生物质向混合气(CO 、 H_2 、 CO_2 、 CH_4 等)和生物炭转变。气化热解有 3 个阶段:加热脱水干燥阶段、高温热解炭化阶段和热解产物气化制氢阶段。在开始阶段,当温度升高到 200 °C 时,牛粪发生热解反应不断生成烃类、焦油和固体碳;当温度进一步升高到 500 °C 时,生物炭与水蒸气之间的反应,生成氢和碳氧化物;随着温度升高到 800 °C 时,产氢量达到最高。在气化热解过程中,可同时产生气体燃料和固体生物炭。Zhu 等^[18]在牛粪气化热解制备氢气的研究中提出,生物质气化过程有两个主要组成部分:生物质热解和水蒸气气化。影响牛粪气化过程的主要因素是气化温度,提高气化温度有利于水蒸汽附着在牛粪上,从而利于牛粪的气化反应。

2 牛粪生物炭的改性

高热解温度会使牛粪生物炭中酚羟基、烷烃基、羧基、酰胺类以及磷酸键等官能团种类及含量均显著减少^[1]。而改性生物炭是在生物炭的基础上经过化学、物理等方法采用改性方式对生物炭进行改性以达到增强生物炭某类功能的目的^[19],见表 1。相比于未改性生物炭,改性生物炭含氧官能团增加、表面积增大、孔隙结构更加发达,可以促进生物炭的稳定性和吸附能力。还可以通过引入纳米级或金属氧化物对生物炭进行改性,金属氧化物在环境中会与土壤中 CO_2 形成碳酸盐,从而增加土壤固碳能力。近年来,研究人员采用物理和化学方法改性生物炭,通过增加比表

表 1 官能团的作用与原理

Tab.1 Role and principle of functional groups

官能团名称	作用	原理	参考文献
羟基($-OH$)	通过静电作用结合阴离子($HCrO_4^-$ 和 $Cr_2O_7^{2-}$)	与 H^+ 发生质子作用形成正电性官能团($-OH^{2+}$)	[20,21]
羧基($-COOH$)	通过静电作用结合阴离子($HCrO_4^-$ 和 $Cr_2O_7^{2-}$)	与 H^+ 发生质子作用形成正电性官能团($-OH^{2+}$)	[20,21]
羰基($C=O$)	与 $HCrO_4^-$ 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 以氢键的形式结合		[20,21]
磺酸基($-SO_3H$)	配合作用吸附溶液中的 NH_4^+ 离子并将其固定下来		[17]
芳碳($C=C$)	与 π 键作用来吸附有机物	π 共轭芳香结构可以作为 Lewis 碱在水溶液中形成电子供体	[17]

面积、富集官能团和引入金属粒子来改善其性质。常用的改性方法包括化学改性、物理改性。目前化学改性是使用最广泛的方法,主要包括酸改性、碱改性、氧化剂改性和金属盐或金属氧化物改性等,物理改性主要包括蒸汽改性和气体改性。

2.1 化学改性

2.1.1 酸改性

酸改性不仅可去除牛粪生物炭表面及孔隙内杂质和增大其比表面积和孔隙体积,同时还可以增加含氧官能团的含量。与未改性的牛粪生物炭相比,虽然 HNO_3 改性下的牛粪生物炭平均孔径下降了 1.28 nm,但其改性后的官能团种类并未发生改变,同时牛粪生物炭的羟基、羧基和羰基均得到强化。改性前后的牛粪生物炭的基本元素变化较小,改性后的牛粪生物炭主要元素 O 元素有所上升,而 C 元素有所下降^[20]。Jin 等^[22] 研究表明, HNO_3 改性后牛粪生物炭表面含氧官能团数量提高,改性后的牛粪生物炭 C—O、C=O 和—COO 含量从 1.1%、5.5% 和 0.0% 依次提高到 8.5%、18.1% 和 2.6%。改性生物炭的 C 含量由 49.0% 降低到 22.3%,O 含量由 24.6% 增加到 63.5%,增加了 2.58 倍。这主要由于 HNO_3 可以氧化碳化表面,增加含氧官能团的含量。

2.1.2 碱改性

袁志辉^[23] 采用 NaOH 对牛粪生物炭进行改性,改性后的牛粪生物炭的 pH 值及其酸性、碱性含氧官能团总量都有所提升,其比表面积从 9.40 m^2/g 提高为 25.94 m^2/g ,是改性前的 2.76 倍。张带军^[24] 在运用强碱(KOH)对牛粪生物炭进行改性的研究中发现,经过 KOH 活化改性后,牛粪生物炭表面会形成更粗糙的表面,同时 KOH 活化改性后的牛粪生物炭可以使其内部原本不相通的孔道被打通,从而改变其骨架结构。研究结果还表明,碱的种类和浓度均会影响牛粪生物炭的理

化性质。

2.1.3 氧化剂改性

氧化剂改性也能提高牛粪生物炭中含氧官能团的数量和比表面积^[25]。刘茜茜^[26] 采用 KMnO_4 改性牛粪生物炭,改性后的牛粪生物炭的 C、H、N 元素含量降低,O 含量较高;原子比 H/C 和 (N+O)/C 增大,导致牛粪生物炭的氧化程度增大,使表面极性和芳香化程度降低。经过锰化合物负载改性后的牛粪生物炭的灰分含量比改性前高约 3%。 KMnO_4 改性还增加了牛粪生物炭的表面积和孔容,从而促进其对 Pb(II) 的吸附。王燕^[14] 发现经 H_2O_2 氧化后的牛粪生物炭表面含氧官能团的含量增加,牛粪生物炭中 O 含量由 12.20% 增加到 29.17%,可溶性磷的含量降低;牛粪生物炭中矿质元素的百分含量也发生了改变,除了铝含量从 0.41% 增加到 0.70% 外,其它矿质元素百分含量不变或减小。

2.1.4 金属盐或金属氧化物改性

使用金属盐或金属氧化物进行改性可以改变牛粪生物炭的物理性质和吸附性能。铁盐或铁氧化物改性能够增强生物炭的磁性,从而促进生物炭的循环利用。陈艺杰等^[20] 利用 FeCl_3 改性牛粪生物炭,改性牛粪生物炭的平均比表面积、总孔容、微孔比表面积依次提升了 11.09 m^2/g 、0.013 cm^3/g 和 2.20 m^2/g ,但平均孔径下降了 3.86 nm。改性前后官能团种类没有变化,但羟基、羧基和羰基均得到强化。而且在 Cr(VI) 吸附试验中,相比于其他改性方式,经 FeCl_3 改性后的牛粪生物炭吸附效果最佳。孔令营等^[27] 通过负载镁可显著提高牛粪生物炭的吸附性能,其对磷酸盐的吸附量约为改性前的 22 倍。综上所述,金属盐或金属氧化物对牛粪生物炭改性可以增大其表面积,增加其活性吸附位点,进而提升对污染物的吸附能力。

表 2 牛粪生物炭对重金属的吸附效果

Tab.2 Adsorption effect of cow dung biochar on heavy metals

改性条件	热解温度	重金属	吸附性能	参考文献
KOH、 HNO_3 、柠檬酸		Pb	KOH、 HNO_3 、柠檬酸三种方法改性下的牛粪对水溶液中铅的吸附,其中 Pb 吸附强度从大到小依次为柠檬酸、 HNO_3 、KOH。	[28]
HNO_3 、 FeCl_3			HNO_3 、 FeCl_3 改性后的牛粪生物炭, FeCl_3 改性吸附效果最优,最大吸附量达到 15.90 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。	[20]
NaOH	300 $^{\circ}\text{C}$	Cu、Pb、Cd、Zn	强碱改性牛粪生物炭;5% GBC 对 Cu、Pb、Cd、Zn 这四种重金属处理的稳定效果依次为 Cu(65.5%)>Pb(65%)>Cd(55.1%)>Zn(54.2%)。	[23]
H_2O_2	350 $^{\circ}\text{C}$	Cu^{2+} 、 Pb^{2+}	H_2O_2 改性牛粪生物炭可显著提高去除 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的效率,去除效率分别从 8.52% 和 25.15%,增加到 21.87% 和 65.47%。	[14]

续表

改性条件	热解温度	重金属	吸附性能	参考文献
KMnO ₄ 、 (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 和 MnSO ₄	500 ℃	Pb、Cu、 Cd	改性后的牛粪生物炭对 Pb、Cu 和 Cd 饱和吸附量分别为 111.34、21.67 和 28.11 mg/g。牛粪生物炭对 3 种金属离子的吸附过程均符合准二级动力学模型,对 Pb 的吸附最快,其次为 Cu、Cd 最慢。	[29]
S	400 ℃、 500 ℃、 600 ℃	Hg ²⁺	硫改性后的牛粪生物炭对 Hg ²⁺ 的吸附符合 Freundlich 模型。改性后 BC 能够明显提高其 Hg ²⁺ 的吸附能力,单分子层最大吸附量顺序 400BCS2 > 400BCS1 > 400BCS0.5 > 400BC > 500BC > 600BC。	[30]
MgCl ₂	600 ℃	HPO ₄ ²⁻ 、 PO ₄ ³⁻	通过载镁改性可显著提高牛粪生物炭的吸附性能,可使其对磷酸盐的吸附量提高约为改性前的 22 倍。	[27]
KH ₂ PO ₄	450 ℃、 500 ℃、 550 ℃	Pb	改性后的牛粪生物炭表面负载含磷基团,比未改性生物炭提高 349.5%,对 Pb(Ⅱ) 的吸附性能显著提高。HAP 和 KH ₂ PO ₄ 改性玉米秸秆-牛粪生物炭的铅吸附量分别增加了 210.6 和 177.1 mg/g,提高了 140.0% 和 59.1%。	[31]

2.2 物理改性

2.2.1 水蒸汽改性

水蒸汽改性是先对原料进行热解,再利用水蒸汽来气化生物炭。在水蒸汽气化生物炭这一过程中,蒸汽水分子中的氧被交换到生物炭表面的自由活性位点上,失去氧原子后,水分子产生的氢气与生物炭表面的碳原子反应生成碳氢配合物。由此,可达到通过水蒸汽改性生物炭的性质与结构。水蒸汽改性有助于生物炭的脱挥发和结晶碳的形成。与此同时,水蒸气还可与热解过程中产生的不完全燃烧产物反应(如 CO),起到捕获副产物进而生成高附加值产品的作用^[32]。

2.2.2 气体改性

气体改性可以增加生物炭的表面积,改善生物炭的结构。改性气体目前主要有二氧化碳、氧气、氨气、氢气、甲烷等。二氧化碳气体改性可以促进生物炭孔隙的形成,改善其微孔结构。氨气气体改性可以在生物炭上引入含氮基团。与单一气体改性相比,二氧化碳和氨气的混合物改性后生物炭可以大大增加了生物炭的表面积^[33]。

3 牛粪生物炭在环境修复和农业领域中的应用

3.1 牛粪生物炭在废水处理中的应用

牛粪生物炭在废水治理中被广泛应用。其多孔结构和丰富的功能基团使其具有优异的吸附性能,可以有效去除废水中的有机物质、重金属离子和污染物。通过牛粪生物炭的吸附作用,废水中的污染物可以被捕获并固定在生物炭表面,从而起到净化水质的作用。此外,牛粪生物炭还能促进废水中有害物质的降解,提高废水处理效率。因此,牛粪生物炭在废水处理中被视为一种环保、有效的处理技术,有助于改善水质环境和保护生

态环境。

3.1.1 重金属离子的去除

牛粪生物炭在废水处理中对重金属离子的去除具有良好效果。通过其多孔结构和丰富的功能基团,牛粪生物炭能够高效吸附废水中的重金属离子,如铜、铅、镍和镉等。这些重金属离子在接触牛粪生物炭后,会与其中的活性官能团发生物理吸附和化学配合作用,从而被有效固定或转化为不易溶解的沉淀物,实现了对废水中重金属的去除和稳定化处理。牛粪生物炭的应用可有效净化废水,降低重金属离子对环境和生物体的危害,具有较好的环保和资源化利用效益^[34]。王棋等^[35]研究牛粪生物炭对水溶液中 4 种二价重金属离子(Cu²⁺、Pb²⁺、Ni²⁺ 和 Cd²⁺) 单一吸附效果。研究表明,牛粪生物炭对不同金属的吸附速率存在非常大的差异。在相同条件下,对 Pb²⁺ 的吸附只需 20 min 即可达到吸附平衡,而对 Cu²⁺ 的吸附却需要 600 min 才能达到吸附平衡。在抗干扰实验中,牛粪生物炭对 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 具有较强的吸附能力;而 Ni²⁺ 和 Cd²⁺ 吸附受其他二价离子的影响较大。Zhang 等^[36]的研究中指出,在 350~700 ℃ 之间若有芳香醇或酸可以加强 Pb²⁺ 的吸附。在 Xu 等^[37,38]的研究中,牛粪生物炭的酚类—OH 和芳香族 CO 对 Cu²⁺、Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 与文献^[36] 的研究有类似之处。

3.1.2 有机污染物的去除

近年来,牛粪生物炭对废水中有机污染物的消除起到了重要作用。其多孔结构和丰富的功能基团提供了大量吸附位点,可以有效吸附废水中的有机污染物,如苯系物质和农药残留等。有机污染物在接触牛粪生物炭后,会被吸附到其表面,并通过物理吸附和化学作用被固定在生物炭中。

这种吸附过程能够有效降解和去除废水中的有机污染物,提高水质的处理效果和净化程度^[34]。在吴丹^[39]利用牛粪生物炭对水中氮素污染进行修复,其研究中发现牛粪生物炭对其吸收分为两个阶段,第一个阶段是 NH_4^+ 在生物炭表面的扩散;第二个阶段为牛粪生物炭对 NH_4^+ 在内部吸收扩散。其实验结果还表明在一定范围内升高 pH,对 NH_4^+ 的吸附也会有所提高。在 Yan 等^[40]的研究中表明,牛粪生物炭还通过其酸性官能团经过 π - π 键作用达到对有机物的吸附效果。除 π - π 键的相互作用,牛粪生物炭还可通过静电相互作用、疏水相互作用、孔隙填充和氢键作用去除水中的有机污染物^[41-43]。

3.2 牛粪生物炭在土壤修复中的应用

牛粪生物炭的多孔结构和丰富的微生物群落有助于改善土壤结构,增加土壤有机质含量和团聚体稳定性^[44,45]。牛粪生物炭中的营养元素和微量元素可以为植物生长提供养分,并促进土壤微生物活性。同时,牛粪生物炭具有吸附重金属和有机污染物的能力,可以减少土壤中的污染物含量,改善土壤质量。在土壤修复过程中,牛粪生物炭还能调节土壤酸碱度、提高土壤保水性和通气性,有助于恢复受损土壤的生态功能。因此,牛粪生物炭被广泛应用于土壤修复项目中,被认为是一种环保、可持续的修复材料。

3.2.1 对土壤性能的影响

牛粪生物炭具备中和土壤酸性、提高阳离子交换能力和增加土壤肥力的功效。在 Nahidan 等^[46]的研究里表明生物炭对土壤的质量具有改善作用。其对土壤性能的改善可以归结为:(1)提高了土壤团块的稳定性;(2)有利于土壤维持疏松,增加团块的孔隙度,进而有利于储存水分,换言之,就是提高了土壤的持水保湿的能力;(3)为微生物提供适宜的栖息地,微生物通过催化作用,将有机物转化为肥料从而达到肥沃土壤的功效。虽然牛粪生物炭的加入使堆积密度降低,但是适量的生物炭可由自身高灰分含量为土壤提供更多的矿物质,从而促进作物生长并提高产量。然而,不同植物合适的生物炭添加剂量可能存在较大的差异,同时土壤种类也是影响因素之一^[47-49]。

3.2.2 重金属污染修复

金属一般大都为阳离子,部分阳离子由于不溶并且发生水解导致水体的 pH 不能处于土壤所

需要的酸碱度。生物炭通过静电吸引、离子交换、物理吸附、配合作用、沉淀作用和氧化还原作用使重金属钝化^[50,51]。在 Susianti 等^[51]的研究中,他们发现牛粪生物炭吸附去除重金属的同时,若在其他物质例如白云石的混合下,可以提高牛粪生物炭对重金属离子的吸附,进而可以达到修复改善的作用。

3.2.3 有机污染物的修复

生物炭可以为微生物提供丰富的栖息地,故生物炭不仅可处理重金属,还可以处理土壤或者污水中的有机物,将其降解为其他动植物可以消化利用的肥料或是食物,促进其生长发育,维持环境的正常运行。Qiu 等^[41]研究中发现,牛粪生物炭对亚甲基蓝染料有机物有去除效果,除孔隙吸附外,还具有较强的离子交换能力和与污染物的表面配合,通过这些作用对有机污染物的去除具有良好的效果。

3.3 牛粪生物炭在堆肥中的应用

牛粪生物炭在堆肥中的应用有助于改善堆肥质量和提高堆肥效率。将牛粪生物炭与有机废弃物混合堆肥,可以增加堆肥的孔隙度和通气性,促进微生物活动,改善微生物群落结构和丰富度;还可以促进有机物分解和转化,加快堆肥的成熟速度,固持养分。此外,牛粪生物炭还可以吸附堆肥中的氨氮等有害气体,减少气味污染。综合来看,牛粪生物炭在堆肥中的应用有助于改善堆肥质量、提高养分利用率,并促进土壤健康和生态平衡。堆肥中微生物群落结构和群落丰富度及其养分固持。在 Liu 等^[52]的研究报告中表明,堆肥特性会对微生物群落的多样性产生影响。牛粪生物炭促进了微生物分解复杂化合物,促进了微生物酶的合成和分泌,增强抗金属性以获得更多的重金属抗性细菌群落,从而又对重金属土壤有了解决办法。

4 展望

牛粪生物炭在未来具有广阔的应用前景,但也面临一些挑战。未来,随着环境保护意识的提高和可持续发展需求的增加,牛粪生物炭作为一种环保、可再生的修复材料将得到更广泛的应用。其在土壤修复、堆肥、农业生产等领域的应用将持续拓展,有望在提高土壤质量、减少化肥使用、改善环境质量等方面发挥重要作用。然而,牛粪生物炭在应用过程中仍面临一些挑战,如生产成本

较高、标准化生产和质量控制难度大、应用技术和政策法规不够成熟等。因此,未来需要进一步加强相关研究,提高生产工艺效率,完善应用技术指南,促进产业化规模化发展,以更好地发挥牛粪生物炭的潜力,实现其在可持续发展中的可持续应用和推广。

参考文献:

- [1] 陈蓉,彭枢璇,张海龙.活化蟹壳生物炭的制备及其在 VOCs 吸附中的应用[J].化学试剂,2024,46(5): 30-38.
- [2] 武雅丽,林静雯,牛晓巍,等.牛粪生物炭对土壤污染改良及修复的应用[J].环境保护与循环经济,2021,41(3):65-69.
- [3] SARFARAZ Q, SILVA L S, DRESCHER G L, et al. Characterization and carbon mineralization of biochars produced from different animal manures and plant residues[J].*Sci. Rep.-UK*, 2020, 10(1): 955.
- [4] 亚力昆江·吐尔逊,张凯悦,高志伟,等.棉秆和油页岩共热解生物炭的氮氮吸附性能研究[J].化学试剂, 2024,46(5):39-46.
- [5] 钱婧,蔡青松,黄显怀,等.响应曲面法优化茶渣生物炭对土壤氮磷吸附[J].化学试剂,2023,45(5):85-92.
- [6] 王煌平,张青,章赞德,等.不同热解温度限氧制备的畜禽粪便生物炭养分特征[J].农业工程学报,2018,34(20):233-239.
- [7] 黄惠群,蔡文昌,张健瑜,等.炭化温度对牛粪生物炭结构性质的影响[J].浙江农业学报,2018,30(9): 1 561-1 568.
- [8] LI Z W, NIU R Y, YU J H, et al. Removal of cadmium from aqueous solution by magnetic biochar: Adsorption characteristics and mechanism[J].*Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 2024, 31: 6 543-6 557.
- [9] 吴丹.牛粪生物炭的制备及其对水土氮素污染修复研究[D].沈阳:沈阳大学,2016.
- [10] CAO R, ZHOU R S, LIU Y Q, et al. Research on the pyrolysis characteristics and mechanisms of waste printed circuit boards at fast and slow heating rates[J].*Waste. Manag.*, 2022, 149: 134-145.
- [11] ABDULLAH N, RAHMAD M T, NUR S A, et al. Banana pseudo-stem biochar derived from slow and fast pyrolysis process[J].*Heliyon*, 2023, 9(1): e12 940.
- [12] PETROVIĆ A, TJAŠA C P, LIDIJA Š, et al. Hydrothermal co-carbonization of sewage sludge and whey: Enhancement of product properties and potential application in agriculture[J].*Fuel*, 2023, 350: 128 807.
- [13] GAJERA Z R, ALKA A M, ELDON R R, et al. Hydrothermal carbonization of cow dung with human urine as a solvent for hydrochar: An experimental and kinetic study[J].*JEM*, 2023, 327: 116 854.
- [14] 王燕.不同来源生物炭的特性及去除溶液中重金属离子的机理研究[D].上海:上海交通大学,2020.
- [15] 郭佳俐.微波干燥热解中试设备研制及牛粪生物炭性能和吸附解析[D].北京:北京科技大学,2023.
- [16] TSAI W T, LI A K, CHI H, et al. Production of porous biochar from cow dung using microwave process[J].*Materials*, 16(24): 7 667.
- [17] SUN J M, LUO J, LIN J H, et al. Study of co-pyrolysis endpoint and product conversion of plastic and biomass using microwave thermogravimetric technology[J].*Energy*, 2022, 247: 123 547.
- [18] ZHU G, HUANG J, WAN Z, et al. Cow dung gasification process for hydrogen production using water vapor as gasification agent[J].*Processes*, 10(7): 1 257.
- [19] 臧金秋,杨传玺,王小宁,等.生物炭吸附水中污染物的性能、机理和环境风险[J].工业水处理,2023,12(43):1-13.
- [20] 陈艺杰,吴伟健,李高洋,等.改性生物炭对农田土壤铬形态分布和酶活性的影响[J].农业环境科学学报,2022,41(2):313-324.
- [21] 龚沛云,孙丽娟,宋科,等.农业废弃物基生物炭对水溶液中镉的吸附效果与机制[J].环境科学,2022,43(6):3 211-3 220.
- [22] JIN J, LI S W, PENG X Q, et al. Modified biochars for uranium (VI) removal from aqueous solution[J].*Biores. Technol.*, 2018, 256(1): 247-253.
- [23] 袁志辉.改性牛粪生物炭对重金属的吸附及稳定化研究[D].江门:五邑大学,2017.
- [24] 张带军.牛粪生物炭及其活化改性对沥青加热释放的 VOCs 吸附性能研究[D].沈阳:沈阳大学,2022.
- [25] 肖瑶.改性生物炭和复合固化剂对重金属的吸附稳定化研究[D].天津:天津大学,2023.
- [26] 刘茜茜. $\text{KMnO}_4/\text{MnSO}_4$ 存在下几种水热炭的制备及 $\text{Pb}(\text{II})$ 吸附性能研究[D].石家庄:河北师范大学,2016.
- [27] 孔令营,尹志轩,何德明,等.载镁牛粪生物炭对磷酸盐的吸附性能及机制[J].湿法冶金,2022,41(3): 233-240.
- [28] 李喜彦,吴景贵.铅钝化条件下牛粪最佳改性条件筛选及其吸附特性[J].安徽农业科学,2016,44(9): 91-95.
- [29] 刘露.锰改性生物炭的制备及其水中重金属吸附作用[D].石家庄:河北师范大学,2019.
- [30] 张奎,王雪梅,李玉环,等.硫改性牛粪生物炭对 Hg^{2+}

- 的高效吸附及其机理[J].环境工程,2022,**40**(4):79-88.
- [31] 韩枫,刘蕾,安舒玉,等.磷基改性秸秆-牛粪生物炭优化制备[J].化学工程,2022,**50**(3):1-5;41.
- [32] TOM S, TERESA F, GÖKÇEN A, et al. Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water[J]. *Biores. Technol.*, 2017, **246**:34-47.
- [33] WANG J L, WANG S Z, PREPARA T, et al. Modification and environmental application of biochar: A review [J]. *J. Cleaner Prod.*, 2017, **227**:1 002-1 022.
- [34] HAO M L, NING Z, XUAN G, et al. Summary of the treatment technology of heavy metals in livestock and poultry breeding waste [A]//AEIC Academic Exchange Information Center(China). Proceedings of 2020 6th International Conference on Energy Materials and Environment Engineering [C]. Tianjin: IOP Publishing, 2020: 103-109.
- [35] 王棋,王斌伟,谈广才,等.生物炭对Cu(II)、Pb(II)、Ni(II)和Cd(II)的单一及竞争吸附研究[J].北京大学学报(自然科学版),2017,**53**(6):1 122-1 132.
- [36] ZHANG W W, DU W H, WANG F, et al. Comparative study on Pb²⁺ removal from aqueous solutions using biochars derived from cow manure and its vermicompost [J]. *Stoten*, 2020, **716**:137 108.
- [37] XU X, XIN D C, LING Z, et al. Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar[J]. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2013, **20**(1): 358-368.
- [38] XU X, CAO X, ZHAO L. Comparison of rice husk- and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions; Role of mineral components in biochars [J]. *Chemosphere*, 2013, **92**(8):955-961.
- [39] 吴丹.牛粪生物炭的制备及其对水土氮素污染修复研究[D].沈阳:沈阳大学,2016.
- [40] YAN C C, LI J, SUN ZH H, et al. Mechanistic insights into removal of pollutants in adsorption and advanced oxidation processes by livestock manure derived biochar: A review [J]. *Sep. Purif.*, 2024, **346**:127 457.
- [41] QIU B B, SHAO Q N, SHIJ C, et al. Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: Modification strategies, mechanisms and challenges [J]. *Sep. Purif.*, 2022, **300**:121 925.
- [42] 贾瑞梅.生物炭对链霉素和镉的吸附及其对污染土壤呼吸和酶活性的影响[D].呼和浩特:内蒙古大学,2018.
- [43] 高月文.两步热解法制备生物炭对水中四环素吸附研究[D].哈尔滨:东北农业大学,2022.
- [44] 吴来荣,刘永德.牛粪生物炭的研究进展与展望[J].绿色科技,2018,(14):243-244.
- [45] YI P G, XIANG K T, WEI Y Z, et al. Effects of straw biochar on heavy metal Cu in soil under different conditions [J]. *Commun. Soil Sci. Plan*, 2023, **54**(2): 203-217.
- [46] NAHIDAN S, MAHSHID G. Biochemical phosphorus transformations in a calcareous soil as affected by earthworm, cow manure and its biochar additions [J]. *Appl. Soil Ecol.*, 2022, **170**:104 310.
- [47] 王小赞.生物炭-土壤结皮覆盖垄沟种植对土壤水特性和紫花苜蓿产量的影响[D].兰州:甘肃农业大学,2022.
- [48] 张登奎.生物炭覆盖垄沟集雨种植对红豆草生产效应的影响[D].兰州:甘肃农业大学,2019.
- [49] 张明月.生物炭对土壤性质及作物生长的影响研究[D].泰安:山东农业大学,2012.
- [50] 尉永望,马露冉,毛佳璇,等.秸秆生物炭吸附/钝化土壤重金属的过程机理与影响因素[J].生态毒理学报,2023,**18**(5):13-30.
- [51] SUSIANTI B, WARMADEWANTHI I, BIEBY V T. Characterization and experimental evaluation of cow dung biochar+dolomite for heavy metal immobilization in solid waste from silicasand purification [J]. *Bioresource*, 2022, **18**:101 102.
- [52] LIU H M, ZHOU Y W, QIN S Y, et al. Distribution of heavy metal resistant bacterial community succession in cow manure biochar amended sheep manure compost [J]. *Biores. Technol.*, 2021, **335**:125 282.